

2/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007295596

WPI Acc No: 1987-292603/ 198742

XRAM Acc No: C87-124252

Screen-printable polyepoxy resin material, esp. for gasket coatings -
comprises polyepoxy resin, solid crystalline hardener, reactive liq.
epoxide thinner, fillers and other additives

Patent Assignee: GOETZE AG (GOET)

Inventor: GIESEN F J; ZERFASS H R

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3611285	A	19871015	DE 3611285	A	19860404	198742 B
DE 3611285	C	19900712				199028

Priority Applications (No Type Date): DE 3611285 A 19860404

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 3611285	A		2		

Abstract (Basic): DE 3611285 A

A screen-printable epoxy resin material (I), esp. for prodn. of pressure- and heat-resistant coatings on the sealed surfaces of flat gaskets, contains, as epoxy hardener component, a solid crystalline hardener (II) and a reactive, low-viscosity epoxy thinner (III).

(II) is 1-cyanoguanidine, of max. particle size 0.005 mm; (III) is butane-1,4-diol diglycidyl ether; (I) contains 50-90 wt.% inorganic filler, pref. comprising BaSO₄, a silicate, and/or dolomite, and of max. particle size 0.005 mm; (I) also contains up to 2 wt.% dimethylpolysiloxane, and up to 2 wt.% of a mixt. of polyethersiloxane and calcium oxide. Pref. (I) comprises 50 pts. wt. Bisphenol A/epichlorohydrin-based liq. resin, 50 pts. wt. 1-cyanoguanidine (below 0.005 mm), 20 pts. wt. highly-fluid butanediol diglycidyl ether, 200 pts. wt. dolomite (below 0.005 mm), 1 pt. wt. polyethersiloxane and 2 pts. wt. CaO (anti-gelling agents), 2 pts. wt. dimethylpolysiloxane (lubricant and flexibiliser), and 5 pts. wt. iron oxide pigment.

USE/ADVANTAGE - (I) is useful for the prodn. of cylinder-head gaskets for internal combustion engines, and in coil-coating processes. The compsn. has the good pot-life and viscosity reqd. for these applications, and gives prods. with high pressure- and heat-resistance.

0/0

Title Terms: SCREEN; PRINT; POLYEPOXIDE; RESIN; MATERIAL; GASKET; COATING;
COMPRISE; POLYEPOXIDE; RESIN; SOLID; CRYSTAL; HARDEN; REACT; LIQUID;
EPOXIDE; THINNER; FILL; ADDITIVE

Derwent Class: A21; A88

International Patent Class (Additional): C08J-003/24; C08K-003/00;
C08K-005/31; C08L-063/00; C08L-083/04; C09K-003/10

File Segment: CPI

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4) 1988 28 SPO.2

F16315192-07

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3611285 A1

②1 Aktenzeichen: P 36 11 285.2
②2 Anmeldetag: 4. 4. 88
②3 Offenlegungstag: 15. 10. 87

⑤ Int. Cl. 4:
C08L 63/00
C 08 K 5/31
C 08 K 5/15
C 08 J 3/24
C 08 K 3/00
C 08 L 83/04
C 09 K 3/10
// (C08L 63/00,
C08K 3:24,3:26,3:34)
(C08J 3/24,
C08K 5:31,
5:15)F16J 15/00

DE 3611285 A1

⑦1 Anmelder:
Goetze AG, 5093 Burscheid, DE

⑦2 Erfinder:
Zerfaß, Hans-Rainer, Dr., 5093 Burscheid, DE;
Giesen, Franz-Josef, 5068 Odenthal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Siebdruckfähige Epoxidharzmasse

Bei einer siebdruckfähigen Epoxidharzmasse besteht der Epoxidhärter aus einem festen und kristallinen Härter, so daß die Epoxidharzmasse eine hohe Topfzeit erhält, als Verdünner wird ein reaktives flüssiges Epoxidharz eingesetzt, das einen hohen Füllstoffgehalt von 50 bis 90 Gewichtsprozent und damit eine hohe Festigkeit und Wärmebeständigkeit ermöglicht, und der Flexibilisator besteht aus einem flüssigen Dimethylpolysiloxan, der einerseits gute Gleiteigenschaften der Siebdruckmasse beim Verarbeiten besitzt und zum anderen das Dehäsivverhalten und die Elastizität der hergestellten Auflagen und Überzüge verbessert. Die Epoxidmasse wird bevorzugt zum Herstellen von Auflagen oder Überzügen auf Zylinderkopfdichtungen im Siebdruckverfahren verwendet, die Epoxidmasse kann aber auch für andere Beschichtungsverfahren, wie besonders vorteilhaft im Coil-Coating-Verfahren, verwendet werden.

DE 3611285 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Siebdruckfähige Epoxidharzmasse, insbesondere für die Herstellung druckfester und wärmebeständiger Auflagen auf den Dichtflächen von Flachdichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse als Epoxidhärter einen festen kristallinen Härter und einen reaktiven, niedrig viskosen Epoxidverdünner enthält.
2. Epoxidharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidhärter aus 1-Cyanguanidin besteht.
3. Epoxidharzmasse nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxidhärter eine Korngröße von maximal 0,005 mm besitzt.
4. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der reaktive, niedrig viskose Epoxidverdünner aus 1,4 Butandiol diglycidether besteht.
5. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse 50 bis 90 Gewichtsprozent eines anorganischen Füllstoffes enthält.
6. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff aus Bariumsulfat, einem Silikat und/oder Dolomit besteht.
7. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff eine Korngröße von maximal 0,005 mm besitzt.
8. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse bis zu 2 Gewichtsprozent eines Dimethylpolysiloxans enthält.
9. Epoxidharzmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse bis zu maximal 2 Gewichtsprozent eines Gemisches aus Polyethersiloxan und Calciumoxid enthält.
10. Epoxidharzmasse nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharzmasse aus

- | | |
|--------------------|---|
| 50 Gewichtsteilen | Epoxidharz flüssig auf der Basis Bisphenol A/Epichlorhydrin |
| 50 Gewichtsteilen | Epoxidhärter 1-Cyanguanidin fest kristallin, Korngröße kleiner als 0,005 mm |
| 20 Gewichtsteilen | reaktiver Epoxidverdünner 1,4 Butandiol diglycidether dünnflüssig |
| 200 Gewichtsteilen | Dolomit als Füllstoff, Korngröße kleiner als 0,005 mm |
| 1 Gewichtsteil | Polyethersiloxan als Antigeliermittel |
| 2 Gewichtsteilen | Calciumoxid als Antigeliermittel |
| 2 Gewichtsteilen | Dimethylpolysiloxan flüssig als Gleitmittel und Flexibilisator |
| 5 Gewichtsteilen | Eisenoxid rot als Einfärbpigment |

besteht.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine siebdruckfähige Epoxid-

harzmasse, insbesondere für die Herstellung druckfester und wärmebeständiger Auflagen auf den Dichtflächen von Flachdichtungen.

Bei Flachdichtungen, wie insbesondere Zylinderkopfdichtungen für Verbrennungskraftmaschinen, ist es bekannt, die Dichtflächen zur lokalen Erhöhung der Dicht-
 5 pression mit profilierten Auflagen zu versehen. Diese Auflagen werden bevorzugt im Siebdruckverfahren aufgetragen, und sie erstrecken sich zur Erhöhung der Abdichtwirkung bevorzugt ringförmig rund um die Durchgangsöffnungen für vor allem den Brennraum. Das Ausgangsmaterial besteht zur Erzielung einer optimalen Abdichtwirkung und Anpassung an die Dichtflächen bevorzugt aus einem elastisch verformbaren Material und wird nach dem Auftrag der siebdruckfähigen Masse auf der Dichtung bevorzugt thermisch vernetzt beziehungsweise vulkanisiert.

Nachteilig bei derartig elastisch verformbaren Auflagen ist jedoch ihre relativ geringe Druckfestigkeit. Während bei normalen Dichtungsdrücken die Druckfestigkeit solcher Auflagen ausreicht, werden bei hohen Dichtungsdrücken in extremen Anwendungsfällen, insbesondere bei metallischen Flachdichtungen, die Auflagen unter dem Druck zerquetscht, die Auflagen
 25 werden zerstört, und die Dichtung wird undicht. Nach der US-PS 37 94 333 werden daher im Siebdruckverfahren auf die Dichtflächen zusätzliche Auflagen aus extrem druckfestem Material aufgetragen. Die Höhe dieser Auflagen ist geringer als die Höhe der ringförmig die Öffnungen umgebenden elastomeren Auflagen, so daß bei der Montage der auf die elastomeren Auflagen wirkende Dichtungsdruck begrenzt wird und die elastomeren Auflagen vor einem Zerquetschen geschützt sind. Die druckfesten Auftragsmaterialien bestehen
 35 nach der US-PS 37 94 333 aus mit anorganischen Füllstoffen gefüllten Silikonharzen oder Epoxidharzen, die nach dem Mischen der einzelnen Komponenten durch ein Siebdruckverfahren auf die Dichtflächen aufgetragen und dort zu einer druckfesten Auflage ausgehärtet werden.

Aufgrund des hohen Füllstoffgehaltes sind die Kunstharzmassen relativ hoch viskos und können im Siebdruckverfahren nur schwer verarbeitet werden. Zwischen Füllstoffgehalt und damit verbunden der Druck- und Wärmebeständigkeit der Auflagen und der Verarbeitbarkeit der Kunstharzmasse auf dem Sieb muß daher ein Kompromiß geschlossen werden.

Epoxidharzsysteme besitzen darüberhinaus nach dem Ansetzen relativ geringe Topfzeiten. Gerade beim Siebdruck führt ein frühzeitiges Gelieren gegebenenfalls schon vor Ablauf der Topfzeit zum Verstopfen des Siebes und damit zu Verlusten.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Epoxidharzsystem gemäß Oberbegriff des Hauptanspruches zu schaffen, welches gute Verarbeitungseigenschaften hinsichtlich vor allem der Topfzeit und Viskosität aufweist, und mit dem sich Auflagen hoher Druck- und Wärmebeständigkeit herstellen lassen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Epoxidharzsystem gelöst, welches als Epoxidharzhärter einen festen kristallinen und einen reaktiven, niedrig viskosen Epoxidverdünner enthält. Als kristalliner Härter wird bevorzugt 1-Cyanguanidin oder ein artverwandtes Produkt mit einer Korngröße von bis zu maximal
 65 0,005 mm Durchmesser verwendet, und der niedrig viskose Epoxidharzverdünner besteht aus 1,4 Butandiol diglycidether.

Bei Verarbeitung des erfindungsgemäßen Epoxidsy-

stems wurde gefunden, daß das System nach dem Ansatz mehrere Monate in Vorratsbehältern und auf dem Sieb einige Tage gebrauchsfähig bleibt. Der feste kristalline Härter wird beim Einmischen in das Epoxidharzsystem dispergiert, und eine Reaktion erfolgt erst bei höheren Temperaturen. Beim Einbrennen läuft dann die Aushärtungsreaktion relativ schnell ab, und es wurde gefunden, daß offenbar schon der Einsatz des festen, kristallinen Härters die mechanische Festigkeit der ausgehärteten Auflagen steigert.

Durch den Einsatz des reaktiven Epoxidverdünners kann die Viskosität der Epoxidharzmasse in der gewünschten Weise eingestellt werden, und es können dem System höhere Anteile an anorganischen Füllstoffen zugegeben werden. Die Korngröße der Füllstoffe liegt bevorzugt unter 0,005 mm, und es werden bevorzugt 50 bis 90 Gewichtsprozent anorganischer Füllstoffe hinzugefügt. Trotz des hohen Gehaltes an Füllstoff bleibt die Siebdruckmasse siebdruckfähig, und durch die Menge des Füllstoffgehaltes kann die Höhe der Wärmebeständigkeit und Druckfestigkeit der ausgehärteten Auflagen gesteigert werden. Bevorzugt eingesetzte anorganische Füllstoffe bestehen aus Bariumsulfat, Silikaten oder Dolomit.

Erfindungsgemäß enthält ferner die Epoxidharzmasse bis zu 2 Gewichtsprozent eines Dimethylpolysiloxans. Durch diesen Zusatz weisen die Auflagen erstaunlicherweise eine höhere Flexibilität und damit eine verbesserte Verformbarkeit und Biegefestigkeit auf, und die Auflagen erhalten verbesserte Antikleb- und Gleiteigenschaften. Gleichzeitig wird durch diesen Zusatz das Gleitverhalten der flüssigen Epoxidharzmasse und damit ihre Verarbeitbarkeit auf dem Sieb verbessert.

Als Antigelmittel können der Epoxidmasse ferner geringe Mengen an flüssigen Polyethersiloxanen und Calciumoxid hinzugegeben sein, die vor allem durch Abfangen der Luftfeuchtigkeit das vorzeitige Gelieren der Siebdruckmasse verhindern. Ebenso kann die Epoxidmasse durch Zugabe von Einfärbmitteln aus Farbstoffen oder Pigmenten gefärbt sein.

Durch die Erfindung ist somit eine Epoxidharzmasse geschaffen, die sich im Siebdruckverfahren gut verarbeiten läßt, und die nach dem Einbrennen als Auflage oder Beschichtung gute Beständigkeitseigenschaften und Festigkeiten aufweist. Die erfindungsgemäße Verwendung fester und kristalliner Epoxidhärter sorgt für die hohe Topfzeit der Epoxidharzmasse. Der Einsatz des flüssigen reaktiven Epoxidverdünners ermöglicht hohe Füllstoffgehalte, so daß die Auflagen und Beschichtungen verbesserte Festigkeitseigenschaften und Wärmebeständigkeiten erhalten. Der Zusatz von Gleitmitteln ermöglicht verbessert die Verarbeitbarkeit der Siebdruckmassen sowie die Flexibilität und Biegefestigkeit der Auflagen und Überzüge.

Während bevorzugt die erfindungsgemäßen Epoxidharzmassen zur Herstellung von Auflagen oder Beschichtungen im Siebdruckverfahren eingesetzt werden sollen, können die Epoxidharzmassen gegebenenfalls auch für andere Auftragsverfahren, wie beispielsweise vorteilhaft im Coil-Coating-Verfahren, eingesetzt werden. Insbesondere wegen der hohen Flexibilität der Epoxidharzüberzüge können damit beschichtete Bleche im Kraftfahrzeugbau, wie zum Beispiel Schwingungsdämpferbleche zum Beispiel in Bremsanlagen, verwendet werden.

Eine bevorzugte Rezeptur hat die folgende Zusammensetzung:

50 Gewichtsteile	Epoxidharz flüssig auf der Basis Bisphenol A/Epichlorhydrin
50 Gewichtsteile	Epoxidhärter 1-Cyanguanidin fest, kristallin, Korngröße kleiner als 0,005 mm
20 Gewichtsteile	reaktiver Epoxidverdünner 1,4 Butandiol diglycidether
1 Gewichtsteil	Polyethersiloxan als Antigelmittel
200 Gewichtsteile	Dolomit als Füllstoff, Korngröße kleiner als 0,005 mm
2 Gewichtsteile	Calciumoxid als Antigelmittel
2 Gewichtsteile	Dimethylpolysiloxan flüssig als Gleitmittel und Flexibilisator
5 Gewichtsteile	Eisenoxid als Einfärbpigment

Der Epoxidharzansatz blieb bei Raumtemperatur im Vorratsbehälter mehrere Monate und auf dem Sieb einige Tage gebrauchsfähig.

Die im Siebdruckverfahren hergestellten Auflagen wurden bei 180°C zehn Minuten lang ausgehärtet. Die ausgehärteten Auflagen erwiesen sich als druckfest und wärmebeständig bis zu 250°C.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)